

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302310

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C O 8 F 2/48		C O 8 F 2/48
2/00		2/00 Z
2/44		2/44 A
4/34		4/34
220/06		220/06

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-121756
(22) 出願日 平成10年(1998)4月15日

(71) 出願人 594166258
松原産業株式会社
大韓民国ソウル特別市瑞草區盤浦 4 洞59-4
(74) 上記1名の代理人 東亜合成株式会社
(71) 出願人 000003034
東亜合成株式会社
東京都港区西新橋1丁目14番1号
(72) 発明者 安 秉穆
大韓民国京畿道水原市八達區シン洞460番
地 松原産業株式会社水原工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性吸水性樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 吸水倍率が高く吸水速度も大きく水可溶分が少ないという優れた物性を有する吸水性樹脂の効率的な製造方法の提供。

【解決手段】 架橋剤を含有する水溶性エチレン系不飽和単量体を炭酸塩の存在下にラジカル系光重合開始剤と過酸化物を用い紫外線照射により重合させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋剤を含有する水溶性エチレン系不飽和単量体を炭酸塩の存在下にラジカル系光重合開始剤と過酸化物をを用い紫外線照射により重合させることを特徴とする多孔性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項2】 炭酸塩がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩であることを特徴とする請求項1に記載の多孔性吸水性樹脂の製造方法。

【請求項3】 単量体を液厚50mm以下の水溶液の層状体として重合させることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の多孔性吸水性樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多孔質な含水ゲル状重合体をへて、多孔質であって、その特性の故に、吸水倍率が高く吸水速度も大きく水可溶分が少ないという優れた物性を有する吸水性樹脂の効率的な製造方法に関するものであり、化学品製造技術に属するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、吸水性樹脂は、生理用品、紙おむつ、使い捨て雑巾などの衛生用品や保水剤、土壌改良剤などの農園芸用品をはじめ、汚泥の固化、建材の露結防止、油脂中の脱水などの様々な分野で利用されている。これらの吸水性樹脂として、アクリル酸塩重合体架橋物、澱粉-アクリル酸グラフト共重合体、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、ポリオキシエチレン架橋物、カルボキシメチルセルロース架橋物などが知られている。

【0003】これらの吸水性樹脂に用いられる重合体の製造方法としては、逆相懸濁重合によるもの、例えば特開昭56-161408、同57-158209および同57-198714号公報等に記載の方法が知られており、水溶液重合によるもの、例えば特開平2-170808および特開昭55-108407号公報等に記載の方法等が知られている。また、水溶液重合に属するものであるが特殊な方法として、双腕ニーダー内で、攪拌により重合ゲルを破断、冷却しながら重合する方法、例えば特開昭57-34101号公報等に記載の方法が知られており、さらには、高濃度水溶液をベルト上で重合させ、重合と乾燥を同時に行う方法、例えば特開昭58-71507号公報、アゾ系重合開始剤を単量体水溶液に加えて紫外線を照射して重合する方法、例えば特開平8-253615号公報等でそれぞれ知られている。

【0004】しかし、これらの製造方法のいずれも解決しなければならない問題点を有しているのである。すなわち、逆相懸濁重合法は有機溶剤を使用するので作業性が悪く、引火爆発の危険性があり、そのための対策を講じなければならず、更に有機溶剤そのものの費用に併せて除去費用が必要でありコスト高の方法である。また、有機溶剤を製品から完全に除去するとすればさらにコス

ト高となる。その上、作業員に対する環境衛生等で問題を顕在化させている。一方、水溶液重合では上記のごとき問題点はなく、特開平2-170808号公報記載の方法は加圧下で水溶液重合を行うので、水溶液の沸騰が抑制され高濃度での重合が可能であり、高い吸水倍率の吸水性樹脂を生産性良く製造できるという利点はあるが、重合容器内、すなわち反応中の単量体水溶液あるいは生成した水性ゲルの温度が非常に高くなり、その結果と思われるが、水可溶分が多くなるという問題点を有している。特開昭57-34101号公報に開示されている方法は、重合の進行に伴って生成するゲルを攪拌翼の剪断力により細分化しながら水溶液重合を行う方法であり、分子中に架橋構造を有する細分化された含水ゲル状重合体が製造できる方法であるが、特殊な重合装置を要し、また、高い吸水倍率の吸水性樹脂の生産が困難であるという問題点を有している。特開昭58-71507号公報に記載されている方法は、高濃度の単量体水溶液をあらかじめ加温し、重合開始剤を添加して外部加熱を行うことなく、エンドレスベルト上等で連続的に重合させるとともに水分を気化させるというものであるため、乾燥工程を要せず、生産性の良い方法であり、多孔質な樹脂が得られるが、過酷な重合条件のためと推定されるが、吸水性樹脂の低分子量化が起り、水可溶分が多くなるとともに保水率が低下するという欠点がある。特開昭63-43912、同63-317519、特開平1-156310および同8-253615号公報に記載されている方法は、単量体水溶液にアゾビス系光増感剤を加え、紫外線照射によって重合を開始させる方法で、連続的に重合させることが可能であり、生産性の良い方法であるが、多孔質な含水ゲル状重合体を得るためには、比較的多量の光増感剤を用いる必要があり、それ故、低分子量の重合体が発生するためか、水可溶分が多いという問題点を有している。吸水性樹脂中の未反応単量体および低分子量重合体等の水可溶分は、吸水性樹脂が水、尿、体液等の被吸収液体と接触してヒドロゲル構造を形成した際に、そこから浸出されてしまうことが多く、被吸収液体によって抽出される水可溶分は、吸水性樹脂の劣化を促進させ、また、そのヌルつきのために不快感を与えたり、被吸収液体を汚染する等の好ましくない状況を作り出す原因物質であり、可及的に少なくすることが望まれているものである。

【0005】したがって、吸水倍率が高く、吸水速度も大きく、しかも水可溶分の少ない吸水性樹脂の製造法が強く望まれている。

【0006】一方、重合により得られた含水ゲル状重合体は、一般に、乾燥工程を経て粉碎した後、粉末製品として市販される。従来このような含水ゲル状重合体を効率的に乾燥するために、含水ゲル状重合体をできるだけ細かく切断し、表面積をできるだけ大きくする工夫がされている。例えば、含水ゲル状重合体を多孔板より押し

出し破断する方法が知られているが、従来公知の方法では、細断されても含水ゲルが再付着し、紐状になったりして粒子状の含水ゲル状重合体を得ることが困難であるという問題点を有し、また、含水ゲル状重合体の乾燥効率を上げるには多孔板の孔径を小さくする必要があり、そのような多孔板を用いた場合は、含水ゲル状重合体の排出速度が減少し、生産性が低くなるという問題点がある。

【0007】この問題点を解決し、吸水倍率が高く、水可溶分の少ない粒子状含水ゲル状重合体を生産性良く製造する方法として、特開平5-70597、同5-112654号公報に一つの提案がなされている。これは、双腕型ニーダーで含水ゲル状重合体を剪断しながら重合し、細断された含水ゲル状重合体をさらに特定の孔径の多孔板より押し出すことによって、粒子状ゲル状重合体を得るものである。しかしながら、この方法では、含水ゲル状重合体が多孔板より押し出される前の段階で、ある程度細かく切断されていなければ効果が無く、特殊な重合反応装置を用いなければならないという問題点を有している。含水ゲル状重合体を多孔板より押し出し破断する際に、再付着を防止するために離型剤等を添加する方法も知られているが、このような添加物は製品としての吸水性樹脂の物性に悪影響をおよぼす場合が多い。また、特開平7-185331、特表平8-509521およびWO96/17884に記載されている方法は、二酸化炭素を基礎とする発泡剤等を用いて重合し微孔性ヒドロゲルを製造する方法を開示しているが、発泡開始時間に重合開始時間を一致させることが困難であり、それ故発泡度、孔径をコントロールすることが事実上不可能となっている。さらに重合開始触媒を多量に添加することにより、発泡開始と重合開始をほぼ同時期に行わせることが出来たとしても、重合度の低下を伴い、低分子量の重合体の発生を伴い、水可溶分が多くなるという問題点を有している。したがって、これらの問題点を解消し、生産性が良好で乾燥効率が良く、吸水倍率が高く、吸水速度の大きい且つ水可溶分の少ない吸水性樹脂の製造方法が強く望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解消し、離型剤等の添加物を使用せず、簡便なプロセスで、生産性良く、吸水倍率が高く、吸水速度が大きい吸水性樹脂が得られる製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解消し、生産性、作業性に優れ、且つ優れた品質を有する吸水性樹脂の製造方法について鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、架橋剤を含有する水溶性エチレン系不飽和単量体を炭酸塩の存在下にラジカル系光重合開始剤と過酸化物を用い

紫外線照射により重合させることを特徴とする多孔性吸水性樹脂の製造方法、該製造方法において炭酸塩がアルカリ金属塩またはアンモニウム塩であることを特徴とする多孔性吸水性樹脂の製造方法およびこれらの製造方法において単量体を液厚50mm以下の水溶液の層状体として重合させることを特徴とする多孔性吸水性樹脂の製造方法に関するものである。

【0010】以下本発明について詳細に説明する。本発明において使用される水溶性エチレン系不飽和単量体としては、具体的には、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアニオン性単量体やその塩；(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等のノニオン性親水性基含有単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体やそれらの4級化物等を挙げることができる。水溶性エチレン系不飽和単量体としては、これらのうちから1種または2種以上を選択して用いることができるが、最終的に得られる吸水性樹脂の吸水諸特性を考えると(メタ)アクリル酸(塩)、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸(塩)、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、(メタ)アクリルアミド、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートまたはその4級化物からなる群から選ばれる1種以上のものを用いるのが好ましく、特に(メタ)アクリル酸(塩)を必須成分として含むものを用いるのが好ましい。(メタ)アクリル酸(塩)を必須成分とする場合、(メタ)アクリル酸の20～100モル%を塩基性物質で部分中和した(メタ)アクリル酸を使用するのが最も好ましい。尚、部分中和(メタ)アクリル酸は、(メタ)アクリル酸をアルカリ金属塩で部分中和することにより、任意の中和度のものが極めて容易に調合することが出来るものである。水溶性エチレン系不飽和単量体は主に水溶液として重合に供されるが、その水溶液には、従来より吸水性樹脂の製造に用いられている澱粉やセルロース等を添加してそれなりの特性を付与することもできる。また、得られる重合体の親水性を極度に阻害しない程度の量で、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸エステル類や酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の疎水性単量体を添加併用することもできる。

【0011】水溶性エチレン系不飽和単量体に併用される架橋剤は、それらの単量体から得られる重合体を架橋

構造にする成分であり、分子中または分子末端に重合性不飽和基または反応性官能基を2つ以上有する化合物が適用される。架橋剤の具体例としては、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコール、ジエチレングリコール、(ポリ)グリセリン、プロピレングリコール、ジエタノールアミン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、エピクロロヒドリン、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、(ポリ)塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム等を具体的に挙げることができ、この様な化合物の中から水溶性エチレン系不飽和単量体をとの反応性を考慮して、1種または2種以上が用いられる。

【0012】本発明において、上記水溶性エチレン系不飽和単量体および架橋剤を重合させるための重合開始剤としてのラジカル系光重合開始剤が過酸化物と併用される。ラジカル系光重合開始剤は、上記水溶性エチレン系不飽和単量体を紫外線により水溶液重合するに際しての重合速度および単量体水溶液への溶解性を満足するものである。ラジカル系光重合開始剤の具体例としては、一般に紫外線重合に利用されているベンゾイン、ベンジル、アセトフェノン、ベンゾフェノンおよびこれらの誘導体が挙げられる。また、誘導体の例としては、ベンゾイン系のものとして、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン系のものとして、ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モンフォリノプロパン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル)-2-ヒドロキシジ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、ベンゾフェノン系のものとして、0-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N'-ジメチル-N-[2-(1-オキシ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等が挙げられる。その他のラジカル系光重合開始剤としてはアゾ化合物も利用でき、アゾニトリル化合物、アゾアミジン化合

物、アゾアミド化合物、アルキルアゾ化合物等も利用できる。しかし、比較的多量に添加する必要があることから、高重合度化が困難という理由により、ベンゾイル基を有するラジカル系光重合開始剤を用いる方が好ましい。本発明においては、これらの光重合開始剤の1種または2種以上が併用されて用いられ、しかもこれらの光重合開始剤は極めて少量の添加量で重合を開始させることができるものである。

【0013】本発明に於いて、過酸化物は未反応単量体を低減させるために用いられるものである。本発明にとり好ましい過酸化物の例としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、t-ブチルパーオキシド、琥珀酸過酸化物、t-ブチルパーオキシマレイン酸等の過酸化物が挙げられ、それらの1種または2種以上組み合わせ用いることもできる。

【0014】本発明に於いて、多孔質な含水ゲル状重合体を得るために、炭酸塩の使用は不可欠である。炭酸塩としては、塩または混合塩を含むいずれの炭酸塩、炭酸水素塩が本発明でも使用されるが、本発明にとりより好ましい炭酸塩の例としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等およびこれらの水和物等が挙げられ、それらの1種または2種以上が用いられる。特に、本発明にとり好ましい炭酸塩は1価カチオン例えばナトリウム、カリウム、アンモニウムの炭酸塩または炭酸水素塩である。多価カチオン種からなる炭酸塩を用いた場合、カルボキシル基を有する重合体は多価カチオン種により金属架橋されるようであり吸水性能に悪影響を及ぼし、良好な吸水性樹脂を製造することが困難となる。

【0015】本発明には、気泡径および発泡時期をコントロールする目的で消泡剤を使用することもでき、消泡剤として、一般的に破泡剤、抑泡剤、整泡剤等として知られているものを任意に選択することができ、1種または2種以上組み合わせ用いることもできる。消泡剤の具体的なものとしては、油脂類、脂肪酸類、低級アルコール類、高級アルコール類、金属石鹸類、シリコーン類、疎水性シリカ・シリコーンコンパウンド類、脂肪酸エステル類、ポリグリコール類、ポリグリコールエステル類、ポリエーテル類、変成シリコーン類、油溶系ポリマー類、有機リン系化合物、硫酸化脂肪酸類、ポリエーテル誘導体、シリカ・変性シリコーンコンパウンド類等が挙げられる。

【0016】本発明において、前記水溶性エチレン系不飽和単量体の重合は、一般的には水溶液重合として行われ、水溶性エチレン系不飽和単量体水溶液の単量体濃度としては、通常25~80重量%程度、好ましくは30~50重量%で重合が行われる。単量体濃度が25重量%に満たない場合は、得られる含水ゲル状重合体が非常

に柔かく、該ゲルを乾燥させるために細かく切断するのが困難となり、また、多量の水分を含んでいるので乾燥効率が悪く生産性の悪いものとなり、単量体濃度が80重量%を越える場合は、反応時の反応系の重合体の温度を制御することが困難で、温度が高くなりすぎ、過酷な重合条件のためと推定されるが、吸水性樹脂の低分子量化が起こり、水可溶分が多くなるとともに保水率が低下する傾向にある。水溶性エチレン系不飽和単量体に併用せれる架橋剤の量は、得られる吸水性樹脂の架橋密度、それに基づく吸水性等の諸特性を勘案して決められるが、一般的には水溶性エチレン系不飽和単量体に対して、0.0001~5重量%、好ましくは0.005~3重量%である。

【0017】本発明が目的とする優れた特性を有する吸水性樹脂を得るためには、架橋剤を含有する水溶性エチレン系不飽和単量体を炭酸塩の存在下にラジカル系光重合開始剤と過酸化剤を用い紫外線を照射して重合することが必要である。光重合開始剤単独で該単量体水溶液に紫外線を照射し重合を開始させ、目的とする多孔質含水ゲル状重合体を得るためには、重合開始から重合終了までに重合温度を100℃以上となるようコントロールすることが必要となり、このときの熱によりポリマー鎖が劣化を受け水可溶分が多くなる。また、重合が完全に完結せず、未反応の水溶性エチレン系不飽和単量体が相当量残存するようになる。それらの問題が炭酸塩と過酸化剤の併用により解消され目的とする吸水性樹脂を得ることができるのである。またこの場合、消泡剤を第3成分として添加することにより比較的孔径の小さな多孔質ゲルが効率よく生産できる。光重合開始剤の添加量は水溶性エチレン系不飽和単量体成分に対して0.0001~0.1重量%であるのが好ましく、より好ましくは0.001~0.01重量%である。このように極めて少ない添加量で重合を開始させることによって、重合体の高重合度化が成されるためと考えられるが、水可溶分の少ない吸水性樹脂が、特に効率よく得られるのである。光重合開始剤の添加量が水溶性エチレン系不飽和単量体成分に対して0.0001重量%未満であると重合性が極端に悪くなり、他方、0.1重量%を越えると、重合体の低重合度化が起こると考えられるが、水可溶分が増加する傾向にある。炭酸塩の水溶性エチレン系不飽和単量体水溶液への添加量は、水溶性エチレン系不飽和単量体成分に対し0.01~10重量%であるのが好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。炭酸塩の添加量が0.01重量%未満であると、重合により得られる含水ゲル状物は多孔質体としての特性を示さない。また、10重量%以上添加すると水可溶分が増加するとともに樹脂の保水能力にも支障をきたす。また、炭酸塩は紫外線照射前に添加することが好ましく、添加方法としては、炭酸塩をそのまま添加するか或いは、任意の溶媒中に溶かし込み炭酸塩溶液として添加しても良い。過酸

化物の添加量は、水溶性エチレン系不飽和単量体成分に対して0.001~10重量%であるのが好ましく、より好ましくは0.01~1重量%である。過酸化剤の添加量が0.001重量%未満であると、未反応単量体を十分に減少させることが困難になり、10重量%以上添加すると水可溶分が増加するとともに得られた吸水性樹脂が着色する場合があります、衛生用品に用いるには好ましくないものとなる恐れがある。

【0018】本発明においては紫外線の照射により重合を開始させるのであり、水溶性エチレン系不飽和単量体水溶液中を紫外線が十分に透過させることが望まれるので、反応容器はその要求を満たす形状のものが好ましく、単量体水溶液を重合して得られる含水ゲル状重合体の切断、乾燥、粉碎行程での作業性の効率化を考慮するとエンドレスベルトや表面積の大きい解放容器を反応容器とするのが好ましい。また、単量体水溶液の厚みは反応温度（重合体の最高到達温度）の制御のためと紫外線の透過を十分に保つため50mm以下が好ましく、さらに好ましくは20mm以下である。単量体水溶液の厚みが50mmを越えると紫外線照射が均一に行われなくなり、重合体が不均一になる場合がある。該単量体水溶液の厚みの下限値に特に制限はないが、生産性を考慮すると1mm以上が好ましい。紫外線の光量は特に限定されないが、通常100~4000mJoule/cm²とすればよい。この範囲より少ないと重合が不十分な場合があり、この範囲より多いと過剰照射のため、得られた重合体の架橋点が切断され、水可溶分が増える場合があるので好ましくない。また、紫外線照射に使用する光源としては、従来公知の光源が使用でき、例えば、水銀ランプ、メタルハライドランプ等を反応条件を考慮して使用すればよい。照射波長も特に制限されるものではなく、通常200~450nmの波長光が用いられる。紫外線照射時間は上記光量になるよう適宜決定されるが、上記条件下、照射を開始した直後に重合が開始され、通常、10~120秒の短時間の照射で十分に重合は完結する。紫外線照射前の水溶性エチレン系不飽和単量体水溶液は、その液温が30℃以下に維持されているものが好ましく、より好ましくは0℃~20℃に維持されているものである。該水溶液温度が30℃を越える場合は、反応系の温度が高くなりすぎるため、低分子量化し保水能力の低下、かつ水可溶分の増加を引き起こす可能性がある。該水溶液温度の下限については特に制限はなく、該水溶液が凍結しない温度であればよく、通常は0℃以上であれば問題ない。水溶性エチレン系不飽和単量体が重合し始めると、系内の温度が上昇するが、優れた吸水性樹脂を得るためには系内の最高到達温度を120℃以下に抑えることが好ましく、より好ましくは100℃以下に抑えることである。系内の最高到達温度が120℃を越えると、単量体水溶液を重合して得られる重合体は、その過酷な重合熱によるものと思われるが、水可溶分が増加した保水能

力の悪いものとなる。重合時の最高到達温度抑制する方法としては種々考えられ、例えば、外部から重合体接触部分を冷却する方法、重合体に冷風を当てる方法等考えられるが、これらの方法は設備も大きくなり、コスト高となるので、前記した条件、すなわち、単量体水溶液濃度を25～50重量%にし、該水溶液の温度を30℃以下にし、また、該水溶液の厚みを50mm以下、好ましくは1～20mmにするという条件を採用して、系内の最高到達温度を120℃以下に抑えることが望ましく、また容易に達成できることである。また、重合をより効率的に進めるためには、単量体水溶液中の溶存酸素を低減させることが好ましい。すなわち、重合を阻害する単量体水溶液中の溶存酸素量は本発明において4ppm以下にすることが好ましく、さらに好ましくは、1ppm以下にすることである。単量体水溶液の溶存酸素が4ppmを越えると、単量体の反応性が悪くなり、重合開始時間が遅延し、また、反応が完結せず、未反応単量体が増加する場合がある。溶存酸素を低減させる方法は公知の方法でよく、不活性ガス(例えば窒素ガス)、またはそれに準ずる気体を紫外線照射する前の単量体水溶液に吹き込むことで容易に達成できる。このようにして得られた含水ゲル状重合体の切断方法としては、ゴム状弾性体を切断、押し出しできる装置を用いることができ、例えば、カッター型切断機、チョッパー型切断機、ニーダー型切断機等、公知の技術を用いて容易に達成できる。カッター型切断機を用いた場合ゲル切断時のシアーによるポリマーの劣化が少なく好ましい。切断された含水ゲル状重合体の乾燥方法としては、通常の乾燥機や加熱炉を用いることができ、例えば、熱風乾燥機、流動層乾燥機、気流乾燥機、赤外線乾燥機、誘電加熱乾燥機などが挙げられる。乾燥温度は特に限定されるものではないが通常60～200℃で行われる。この範囲より低いと乾燥効率が極度に悪くなり、また、この範囲を超えると、吸水性樹脂の熱劣化が起こる場合がある。乾燥されたゲルを粉碎するには従来公知の粉碎方法を採用することができる。例えば、振動式粉碎機、衝撃式粉碎機、摩擦型粉碎機等によって所望の粒度に粉碎することができる。本発明の方法で得られる吸水性樹脂粉末の大きさは特に限定するものでなく、用途に応じて適宜選択することができる。例えば、衛生材料として使用する場合には、通常10～200 μ m程度の粒径を有するものが好ましい。該吸水性樹脂粉末には、必要に応じ、表面処理を施しても良い。表面処理の方法としては従来公知の方法を使用することができる。例えば、吸水性樹脂に含有されるカルボキシレート基に対して水溶性ジグリシジルエーテル化合物に代表されるエポキシ化合物、多価金属、アルデヒド化合物、多価アルコール等公知の架橋剤を反応させて吸水性樹脂の表面改質することが可能である。本発明によって得られた吸水性樹脂は前記各種用途に使用することが可能で、特に、生理用品、紙おむつ等の衛生用品に適

している。

【0019】

【作用】一般に水溶性エチレン系不飽和単量体の水溶液重合を高温となるような条件下で実施することにより、水分の蒸発が起こり多孔質な含水ゲル状重合体を得ることができるが、得られる重合体は熱劣化により低分子量化が起こり、水可溶分が増加するとともに保水能力が低下すると考えられる。また、アゾ系重合開始剤を用いることにより重合途中で窒素ガスを発生させ多孔質含水ゲル状重合体を得ることができるが、満足のいく多孔質体とするためには多量のアゾ系重合開始剤が必要となり、そのため得られる重合体の低分子量化が起こり、水可溶分が増加すると考えられる。本発明の方法によれば、極少量の光重合開始剤は紫外線によってラジカルを発生し、単量体の重合を開始させ、炭酸塩はその重合熱により分解し炭酸ガスが発生する。そのため気泡が多数存在し、孔径のよく揃った粒子状含水ゲル状重合体を得ることができ、このものは乾燥効率良く乾燥することができ、且つ得られる吸水性樹脂の性能も向上させるものである。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例のみに限定されるものではない。これらの例に記載の含水ゲル状重合体の乾燥粉碎物の吸水性樹脂としての吸水倍率、水可溶分、吸水速度、固形分は下記の試験方法によって測定した数値を示す。

【0021】A. 吸水倍率

300mlのビーカーに吸水性樹脂粉末0.5gを精秤し、0.9%の塩化ナトリウム水溶液200mlを加え、60分間攪拌した後、内容物を200mmHgに減圧調製した吸引濾過装置に接続したガラスフィルター上に移し、10分間吸引後、重量を測定し、下記の数式1により吸水倍率(g/g)を算出した。

【0022】

【式1】数式1

吸水倍率=吸引後ヒドロゲル重量(g)/0.5(g)

【0023】B. 水可溶分

吸水性樹脂粉末0.5gを精秤し、これを1000mlの生理食塩水(0.9%食塩水)中に分散し、12時間攪拌後、濾紙で濾過し、濾液を濃縮した後、130℃で乾固した。下記の数式2に従って水可溶分(重量%)を求めた。

【0024】

【式2】数式2

水可溶分(重量%)=(乾固物(g)×1000/0.5g×濾液(g))×100

【0025】C. 未反応単量体濃度(残存モノマー)

300mlのビーカーに吸水性樹脂粉末0.4gを精秤し、0.9%の塩化ナトリウム水溶液200mlを加え、3時

間攪拌した後、メンブレンフィルターで濾過し、濾液を高速液体クロマトグラフィーで分析した。一方、既知の濃度を示すモノマー標準液を同様に分析して得た検量線を外部標準とし、濾液の希釈倍率を考慮して、吸水性樹脂中の残存モノマー量を求めた。

D. 吸水速度

吸水性樹脂粉末2gを精秤し、これをマグネチックスタラーで攪拌された50mlの0.9%生理食塩水中に投入し、液面が平らになった時の時間を測定した。

【0026】E. 固形分

吸水性樹脂粉末1gを精秤し、これを120℃に加熱したオープン中で3時間乾燥後、重量を測定し、下記の数式3により固形分(重量%)を算出した。

【0027】

【式3】数式3

固形分(重量%) = 乾燥後樹脂粉末重量(g) / 1(g) × 100

【0028】(実施例1) アクリル酸ナトリウム7.5mol%およびアクリル酸2.5mol%からなる単量体成分の水溶液(単量体成分4.0重量%)と架橋剤としてトリメチロールプロパントリアクリレート0.03重量%(対単量体成分)、光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン0.005重量%(対単量体成分)および過硫酸ナトリウム0.1重量%(対単量体成分)を混合し、この単量体水溶液を10℃に冷却し、次いで、窒素ガスを吹き込み、溶存酸素量を1ppm以下とした。この単量体水溶液300gに炭酸水素ナトリウム1重量%(対単量体成分)を混合し、内径14.6mm、高さ25mmのガラスシャーレに注ぎ(単量体水溶液厚み1.8mm)、紫外線硬化装置(高圧水銀ランプ4kw、80w/cm、発光長500nm)を用いて、30秒間紫外線照射し(光量750mJoule/cm²)、多孔質な含水ゲル状重合体を得た。この場合の重合体の最高到達温度は約88℃であった。尚、最高到達温度は可視光レーザー式表面温度計を用いて重合したゲルの表面温度を測定した値である。得られた多孔質含水ゲル状重合体を3mm角に切断し、熱風乾燥機で135℃の熱風で120分間乾燥した後、ロールミル粉碎機で粉碎し、粒子径が300μm〜500μmの範囲で吸水性樹脂を選別した。

【0029】(実施例2) 実施例1において、調製した単量体水溶液の使用量を100gに代えて、単量体水溶液厚みを6mmにした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。この場合の重合体の最高到達温度は約84℃であった。

【0030】(実施例3) 実施例1において、単量体成分3.5重量%、単量体水溶液温度20℃と代え、架橋剤添加量を400ppmとした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。この場合の重合体の最高到達温度は約90℃であった。

【0031】(実施例4) 実施例1において、単量体成

分3.5重量%、水溶液温度を20℃、単量体水溶液の使用量を200gに代えて、単量体水溶液厚みを12mmにした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。この場合の重合体の最高到達温度は約86℃であった。

【0032】(実施例5) 実施例1において、調製した単量体水溶液の使用量を100gに代えて、単量体水溶液厚みを6mmにした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。この場合の重合体の最高到達温度は約84℃であった。

【0033】(実施例6) 実施例1において、炭酸水素ナトリウムの添加量を0.5重量%(対単量体成分)とした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。

【0034】(実施例7) 実施例1において、炭酸水素ナトリウムの添加量を2.0重量%(対単量体成分)とした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。

【0035】(実施例8) 実施例1において、炭酸水素ナトリウムを炭酸ナトリウムとした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。

【0036】(実施例9) 実施例1において、炭酸水素ナトリウムを炭酸水素カリウムとした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。

【0037】(実施例10) 実施例1において、光重合開始剤を2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モンフォリノプロパノン-1とし、その添加量を0.003重量%(対単量体成分)とした以外は実施例1と同様な操作を行い吸水性樹脂を得た。

【0038】(実施例11) 実施例1において、紫外線照射時間を90秒(光量2250mJoule/cm²)とした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。この場合の重合体の最高到達温度は約91℃であった。

【0039】(比較例1) 実施例1において、炭酸水素ナトリウムを無添加とした以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。

【0040】(比較例2) 実施例1において、重合開始剤を過硫酸アンモニウム0.05重量%(対単量体成分)、L-アスコルビン酸0.005重量%(対単量体成分)とし紫外線照射を行わなかった以外は実施例1と同様な操作を行ったが、重合途中で反応が停止したようであり、未重合物が多く含水ゲル状重合体を得ることができなかった。

【0041】(比較例3) 実施例1において、重合開始剤を過硫酸アンモニウム0.5重量%(対単量体成分)、L-アスコルビン酸0.05重量%(対単量体成分)とし紫外線照射を行わなかった以外は実施例1と同様な操作を行い、吸水性樹脂を得た。

【0042】(比較例4) 実施例1において、過硫酸ナトリウムを添加しなかった以外は実施例1と同様な操作

を行い、吸水性樹脂を得た。

【0044】

【0043】上記実施例、比較例で得られた吸水性樹脂の性能評価結果を表1に示した。

【表1】

表1

	吸水倍率 (g/g)	水可溶分 (%)	残存モノマー (ppm)	吸水速 (秒)	固形分 (%)
実施例1	70	5	428	20	94
実施例2	69	5	447	22	94
実施例3	60	4	443	20	94
実施例4	64	4	434	20	94
実施例5	58	3	445	18	95
実施例6	68	5	442	24	94
実施例7	71	5	452	18	95
実施例8	70	5	439	21	94
実施例9	72	5	423	19	94
実施例10	62	4	435	19	94
実施例11	74	5	441	20	95
比較例1	69	5	523	49	90
比較例2	—	—	—	—	—
比較例3	75	15	899	40	91
比較例4	69	16	1438	24	93

【0045】前記の表1に示されるように、本発明の製造法では、均一に比較的小さな孔径を有する多孔性吸水性樹脂を極めて効率良く製造することができ、また吸水倍率を低下および水可溶成分の増加を伴うことなく、吸水速度の優れた吸水性樹脂が得られることが判る。

【0046】

【発明の効果】本発明に因れば、乾燥効率が高く、生産性の良い多孔性含水ゲル状重合体の製造方法が提供されるうえに、乾燥、粉碎後に得られる吸水性樹脂は、吸水

倍率が高く、吸水速度も大きく、水可溶分が少ないという格別に優れた吸水性樹脂が供給できるという優れた効果が奏されるのである。また、本発明によって得られた吸水性樹脂はその良好な吸水速度を利用して、生理用品、紙おむつ、使い捨て雑巾などの衛生用品や保水剤、土壌改良剤などの農園芸用品をはじめ、汚泥の固化、建材の結露防止、油脂中の脱水などの様々な分野で利用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 朴 政範

大韓民国京畿道水原市八達區シン洞460番地
地 松原産業株式会社水原工場内

(72)発明者 野村 幸司

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 阿津地 稔

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 水谷 邦彦

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成株式会社名古屋総合研究所内